

⑤

Int. Cl. 3:

C 01 B 33/02

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 29 33 164 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 29 33 164

⑫

Aktenzeichen: P 29 33 164.4

⑬

Anmeldetag: 16. 8. 79

⑭

Offenlegungstag: 26. 2. 81

⑮

Unionspriorität:

② ③ ④

⑥

Bezeichnung: Verfahren zum Reinigen von Rohsilicium

⑦

Anmelder: Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, 8000 München

⑧

Erfinder: Dietl, Josef, Dipl.-Phys. Dr., 8000 München; Wohlschläger, Michael,  
8034 Unterpfaffenhofen

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Rohsilicium für die Herstellung von Solarzellen durch Auslaugen mit einer Säurelösung, dadurch gekennzeichnet, daß der an sich bekannte chemische Reinigungsschritt mit einer Vakuumverdampfung bei 1500 bis 1700° C unter einem Druck von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  bar kombiniert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vakuumverdampfung dem Auslaugen mit Säure nachgeschaltet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Rohsilicium auf eine Korngröße von 20 bis 60  $\mu\text{m}$  zerkleinert wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Säurelösung ein Gemisch aus wäßriger Salzsäure und wäßriger Flußsäure eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß je kg Silicium 1 bis 10 Liter Säurelösung zugesetzt werden.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Rohsilicium zusätzlich einer gerichteten Erstarrung unterworfen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gerichtete Erstarrung durch Absenkung des Schmelztiiegels aus der Heizzone mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 40 mm pro Stunde erfolgt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Rohsilicium mit hohem Borgehalt anfangs aufgeschmolzen und mit einer Extraktionsschmelze in Kontakt gebracht wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsschmelze eine Mischschmelze aus Calciumfluorid und Calciumsilikat eingesetzt wird.

CONSORTIUM  
FÜR  
ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH

München, 24.7.1979  
LC-PAT/Dr.F/hr

Co 7904  
=====

Verfahren zum Reinigen von Rohsilicium

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Reinigen von Rohsilicium für die Herstellung von Solarzellen durch Auslaugen mit einer Säurelösung.

Die Erfindung ist in erster Linie vor dem Hintergrund der Energiegewinnung mit Hilfe von Silicium-Solarzellen zu sehen. Um mit derartigen Solarzellen einen wirtschaftlich konkurrenzfähigen Beitrag zur Versorgung mit elektrischer Energie leisten zu können, ist es erforderlich, das Grundmaterial Silicium ausreichend billig zur Verfügung zu stellen. Dieses auf der Erde in Form von  $\text{SiO}_2$  in praktisch unerschöpflichen Mengen vorhandene Silicium muß aber zunächst reduziert und gereinigt werden. Die Reinigung des Rohsiliciums über die Gasphase, wie sie für die Herstellung von hochwertigen elektronischen

130009/0575

Bauelementen üblich ist, scheidet aus, da sie um ein Vielfaches zu teuer ist. An die Reinheit von Solarzellensilicium werden jedoch keine so hohen Anforderungen gestellt, so daß billigere Reinigungsverfahren herangezogen werden können. Ein bekanntes Verfahren zur Reinigung von Rohsilicium besteht beispielsweise in der Behandlung mit Säuren oder Säurekombinationen (vgl. beispielsweise Schweizer Patentschrift 567 435, US-Patentschrift 29 72 521 und L.P. Hunt et al "Purification of Metallurgical Grade Silicon to Solar Grade Quality", Solar Energy, Proc. Internat. Symposium 1976). Bei diesen Verfahren wurden jedoch nur Reinheitsgrade erzielt, die für die Herstellung von Solarzellen entweder noch nicht ausreichen oder außerordentlich lange Bearbeitungszeiten erfordern.

In der Europäischen Patentanmeldung 2 135 wird ein Verfahren zur Reinigung von Rohsilicium beschrieben, nach welchem Silicium in eine Metallschmelze eingebracht, aus dieser kristallisiert, mit einer Extraktionsschmelze behandelt und anschließend durch Ziehen aus der Schmelze unter Ausnutzung der Segregation nachgereinigt wird. In dieser Patentanmeldung werden einleitend noch zahlreiche weitere Literaturstellen, die sich mit der billigen Reinigung von Rohsilicium befassen, beschrieben.

Mit der Deutschen Offenlegungsschrift 27 29 464 wird schließlich ein Verfahren zum Reinigen von Silicium beschrieben, nach welchem vor dem an sich bekannten chemischen Reinigungsschritt das Silicium aufgeschmol-

zen und durch langsame Abkühlung wieder zum Erstarren gebracht wird, wobei die Siliciumschmelze gegebenenfalls auch noch mit einer Extraktionsschmelze in Kontakt gebracht werden kann.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsverfahren für Rohsilicium zu finden, welches gegenüber dem zitierten Stand der Technik zu erhöhter Reinheit bei vergleichsweise geringen Kosten und akzeptablen Bearbeitungszeiten führt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der an sich bekannte chemische Reinigungsschritt mit einer Vakuumverdampfung bei 1500 bis 1700°C unter einem Druck von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  bar kombiniert wird.

Silicium zum Zweck der Reinigung einer Vakuumbehandlung auszusetzen, wurde zwar schon von L.P. Hunt et al (Dow Corning Corp. Quart. Report No. 2 ERDA/JPL/954559-76/2 Jan. 1977) versucht, jedoch konnte bei den Arbeiten dieser Autoren nicht der geringste Reinigungseffekt erzielt werden, so daß sie prinzipiell von einer derartigen Verfahrensweise abraten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Rohsilicium (metallurgical grade silicon), worunter Silicium mit einem Siliciumgehalt über 95 Gew.-% verstanden werden soll, zweckmäßig zerkleinert und zwar vorzugsweise auf eine Korngröße innerhalb 20 bis 60 µm (Feinstaub unterhalb 20 µm weniger als 5 Gew.-%) und mit einer wäßrigen Säurelösung versetzt.

Als Säuren eignen sich insbesondere wäßrige Salzsäure und wäßrige Flußsäure allein oder besonders vorteilhaft im Gemisch und zwar günstig in einem molaren Verhältnis von etwa 3 : 1 bis 1 : 2. Die Salzsäure wird zweckmäßig als 5 bis 20 Vol.-%ige wäßrige Säure und die Flußsäure als 2,5 bis 10 Vol.-%ige wäßrige Säure eingesetzt, wobei sich bei Gemischen der beiden wäßrigen Säuren, bezogen auf den Wassergehalt des Gemisches, natürlich auch andere Gehalte ergeben können.

Als vorteilhaft hat es sich ergeben, auf etwa 1 kg Rohsilicium etwa 1 - 10 l Säuremischung zuzugeben. Die Behandlungszeit ist temperaturabhängig und beträgt beispielsweise bei 20°C 4 bis 48 Stunden und verkürzt sich bei 80°C auf Behandlungszeiten von etwa 1 bis 24 Stunden. Während der Behandlung kann gegebenenfalls auch verbrauchte Säure ganz oder partiell abgezogen und durch frische Säure bzw. Gemischkomponente ersetzt werden. Nach dieser Zeit wird die Säure abzentrifugiert und das Pulver säurefrei gewaschen. Nach der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das so vorgereinigte Pulver dann aufgeschmolzen und einer Vakuumverdampfung unterworfen, obwohl prinzipiell auch die Säurebehandlung dem Vakuumprozeß nachgeschaltet sein kann. Die erstgenannte Verfahrensweise ist aber meist günstiger, da das nach der Vakuumbehandlung flüssig anfallende Silicium dann unmittelbar zu Solarzellenplättchen - gegebenenfalls nach zusätzlicher Dotierung - vergossen werden kann.



Das nach der Säurebehandlung anfallende Siliciumpulver wird anschließend unter Schutzgas, beispielsweise Argon, Stickstoff oder deren Gemischen bei Normaldruck oder leicht - bis etwa 0,3 bar - reduziertem Druck aufgeschmolzen. Nachfolgend wird der Druck langsam abgesenkt, da anderenfalls die Siliciumschmelze aufgrund enthaltener Verunreinigungen häufig stark zu gasen beginnt.

Als Tiegelmaterialien eignen sich dabei beispielsweise hochdichter oder imporbeschichteter Graphit, Siliciumcarbid oder Siliciumnitrid. Schmelzhöhen bis ca. 30 cm sind von Vorteil. Wird die Schmelze gerührt, beispielsweise mit Graphitrührern - gegebenenfalls mit Schutzschlacke aus Calciumsilicat/Calciumfluorid beschichtet - oder durch induktives Rühren im Mittelfrequenzgebiet, so lassen sich natürlich auch größere Schmelzhöhen beherrschen.

Die Ausdampfung der Siliciumschmelze erfolgt nach Erreichen eines Unterdruckes von etwa  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  bar vorteilhaft über einen Zeitraum von etwa 0,5 bis 2 Stunden.

Das solcherart gereinigte Silicium kann nachfolgend - beispielsweise gemäß dem Verfahren der Deutschen Auslegeschrift 25 08 803 - direkt zu Solarzellengrundmaterial in Form von Scheibchen oder Blöcken vergossen werden.

Eine weitere Reinigung läßt sich erzielen, indem das schmelzflüssige Silicium einer gerichteten Erstarrung unterworfen wird, beispielsweise nach dem bekannten



"Czochralski-Verfahren" (vgl. W.R. Runyan "Silicon Semiconductor Technology", S. 34-39, McGraw-Hill, 1965), bei welchem ein Siliciumstab aus der Schmelze gezogen wird, wobei bei angestrebtem einkristallinem Wachstum ein einkristalliner Einkristall in die Schmelzoberfläche abgesenkt wird, an welchem unter Drehung auskristallisierendes Silicium stabförmig anwächst. Da für Solarzellenmaterial einkristallines Wachstum aber nicht zwingend erforderlich ist, lassen sich auch höhere Ziehgeschwindigkeiten bis maximal etwa 100 mm/h, vorteilhaft etwa zwischen 50 und 75 mm/h anwenden, die zu einem weiter gereinigten, grobkristallinen Material führen. Die letzten ca. 10 Vol.-% der Schmelze werden dabei zweckmäßig wieder dem Rohsilicium zugeschlagen, da sich in ihnen aufgrund der Segregation die Verunreinigungen anreichern.

Besonders günstig erweist es sich, den gesamten Schmelztiegel nach der Vakuumausdampfung langsam aus der Heizzone abzusenken, da auch in diesem Fall grobkörniges, gerichtet erstarrtes nachgereinigtes Silicium resultiert. Abhängig von der Chargengröße wird hier vorteilhaft mit Absenkgeschwindigkeiten von etwa 20 bis 40 mm/h gearbeitet. Auch bei dieser Verfahrensvariante kommt es zu einer Anreicherung von Verunreinigungen im zuletzt erstarrenden Teil, der deshalb abgetrennt und dem Ausgangsmaterial wieder zugeschlagen oder verworfen wird. Bei der gerichteten Erstarrung durch Absenken des Heiztiegels kann es auch von Vorteil sein, die Säurebehandlung nicht als erste, sondern erst im Anschluß daran nach oder während dem Zermahlen des Siliciums vorzunehmen, da sich die Verunreinigungen bei der gerichteten Erstarrung bereits partiell ausscheiden und somit exponiert dem Säureangriff ausgesetzt sind.

Weist das zu reinigende Rohsilicium einen hohen Bor-  
gehalt auf, worunter bei Solarzellengrundmaterial durch-  
aus bereits Borgehalte von größer etwa 10 ppm verstanden  
werden, so wird vorteilhaft das aufgeschmolzene Silicium  
zusätzlich mit einer Extraktionsschmelze in Kontakt  
gebracht. Diese gegebenenfalls erforderliche Behandlung  
mit Extraktionsschmelze wird zweckmäßig als erster  
Schritt durchgeführt und das wiedererstarrte Silicium  
anschließend zerkleinert, mit Säure behandelt, wieder  
aufgeschmolzen und durch Vakuumausdampfung nachgereinigt.  
Als Extraktionsschmelzen eignen sich solche, bestehend  
aus Erdalkalisilikaten, beispielsweise Calcium- oder  
Magnesiumsilikat, beziehungsweise Erdalkalifluoriden  
wie beispielsweise Calciumfluorid und Magnesiumfluorid  
sowie Mischschmelzen, bestehend beispielsweise aus  
Calciumfluorid und Calciumsilikat, Magnesiumfluorid  
und Magnesiumsilikat sowie Calciumsilikat und Magnesium-  
silikat (vgl. beispielsweise Deutsche Patentschrift  
10 22 806 und US-Patentschrift 3 871 872). Besonders  
gute Ergebnisse lassen sich mit der bevorzugt einge-  
setzten Mischschmelze aus Calciumfluorid mit 30 bis  
70 Gew.-% (bezogen auf Mischschmelze!) Calciumsilikat  
unter oxydierender Atmosphäre erzielen.

Die Extraktionszeit beträgt günstig etwa 0,5 bis 1 Stunde,  
die Temperatur etwa 1450 bis 1600°C. Das Mengenverhältnis  
von Extraktionsschmelze zu Silicium wird zweckmäßig  
im Bereich 1 : 3 bis 10 : 1 gewählt.

Beispiel 1

Rohsilicium mit einem Borgehalt von 8 Gew.-ppm wurde mit einem Backenbrecher vorzerkleinert und in einer Schwingmühle zu Pulver mit einer mittleren Korngröße innerhalb 20 bis 60  $\mu\text{m}$  gemahlen. 5 kg des Rohsiliciumpulvers wurden mit einem Säuregemisch, hergestellt aus 5 l 20 Gew.-%iger wäßriger Salzsäure und 5 l 10 Gew.-%iger wäßriger Flußsäure, unter Rühren 10 Stunden bei 80°C ausgelaugt. Anschließend wurde das Pulver in einer Waschzentrifuge säurefrei gewaschen und getrocknet. Das Pulver wurde dann in einer induktiv beheizten Vakuum-schmelzanlage unter Inertgas von 0,65 bar Argon erschmolzen und die Schmelze auf 1600°C gehalten. Die Schmelze befand sich dabei in einem Graphittiegel mit einem Innendurchmesser von 15 cm, bei einer Schmelzhöhe von 12 cm. Durch langsames Absenken des Druckes während einer Zeit von 30 Minuten wurde ein Vakuum von  $5 \cdot 10^{-5}$  bar eingestellt. Die ca. 1 Stunde dauernde Vakuumausdampfung wurde dabei durch Rühren der Schmelze mit einem Graphitrührer gefördert.

Anschließend wurde die Siliciumschmelze unter der Einwirkung eines Temperaturgradienten zu Gußblöcken vergossen, die eine für die Solarzellenanwendung geeignete Kolumnarstruktur aufwiesen. Die Gußblöcke wurden aufgesägt und die Scheibchen zu Solarzellen mit Bor-Grunddotierung verarbeitet. Die Auswirkung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens durch Säurebehandlung und anschließende Vakuumausdampfung läßt sich aus Tabelle 1 entnehmen.

- 8 -  
11

### Beispiel 2

Rohsilicium mit einem Borgehalt von 8 Gew.-ppm wurde wie in Beispiel 1 zerkleinert, gemahlen, mit Säure geätzt und vakuumbehandelt. Anschließend wurde die Siliciumschmelze gerichtet erstarrt durch Absenken des Graphittiegels aus der Heizzone mit einer Geschwindigkeit von 25 mm/h. Das dabei entstehende Kristallgefüge zeigte große, kolumnar angeordnete Körner. Die Reinheit der zuerst erstarrten Hälfte des Siliciums ist in Tabelle 1 aufgeführt. Aus diesem Silicium wurden Scheibchen gesägt und zu Solarzellen mit B-Grunddotierung verarbeitet.

### Tabelle 1:

Reinheitsangaben in Gew.-ppm

Element	Rohsilicium	Beispiel 1	Beispiel 2
Fe	3500	1,5	0,2
Al	1200	<1	<0,2
Ca	1500	<1	<0,5
Mn	300	<0,5	<0,1
Ti	300	0,5	<0,1
Cr	40	<1	<0,1
Cu	40	<0,5	<0,1
B	8	8	7
P	30	<1	<1

Beispiel 3

5 kg Rohsilicium mit einem Borgehalt von 30 Gew.-ppm wurden zusammen mit einer Extraktionsschmelze technischer Reinheit bestehend aus 4 kg  $\text{CaF}_2$  + 3 kg  $\text{CaO}$  + 3 kg  $\text{SiO}_2$  in einem induktionsbeheizten Graphittiegel aufgeschmolzen und bei Temperaturen zwischen 1450 und 1500°C ca. 30 Minuten im Schmelzkontakt gehalten. Diese Schmelzextraktion fand unter oxydierender Atmosphäre (Luft) statt; (um den Tiegelabbrand zu reduzieren, kann aber auch unter Stickstoff gearbeitet werden) Nach der Extraktionszeit wurde durch Abgießen das Silicium von der Calciumfluorid-Calciumsilikat-Schmelze getrennt und in einer Graphitkokille langsam erstarrt. Die weitere Reinigung erfolgte dann in gleicher Weise wie bei Beispiel 1 mit Säure- und Vakuumbehandlung. Anschließend daran wurde die Siliciumschmelze in Blöcke gegossen, diese in Scheibchen zersägt und hieraus Solarzellen hergestellt. Die erzielte Reinheit bezüglich der ursprünglich enthaltenen Verunreinigungs-komponenten ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Reinheitsangaben in Gew.-ppm

Element	Rohsilicium	Beispiel 3
Fe	3000	1
Al	1500	<1
Ca	1500	<1
Mn	300	<0,5
Ti	300	0,5
Cr	40	<1
Cu	40	<0,5
B	30	8
P	30	<1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**